

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021111801

张兴绘, 汤爱萍, 郭会琴, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定昆虫体内 35 种全氟和多氟烷基化合物[J]. 环境化学, 2023, 42(4): 1137-1147.

ZHANG Xinghui, TANG Aiping, GUO Huiqin, et al. Determination of 35 per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in insect by QuEChERS pretreatment combined with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (4): 1137-1147.

QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定昆虫体内 35 种全氟和多氟烷基化合物^{*}

张兴绘^{1,2} 汤爱萍¹ 郭会琴¹ 涂文清² 刘煜^{2**}

(1. 南昌航空大学环境与化学工程学院, 南昌, 330063; 2. 江西省科学院微生物研究所, 南昌, 330096)

摘要 昆虫作为常见的指示生物, 已被用于监测环境中全氟和多氟烷基化合物 (PFASs) 的污染特征. 本文基于 QuEChERS 前处理方法结合超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS), 建立了昆虫中 35 种 PFASs 的检测方法, 包括 9 种全氟羧酸 (PFCAs)、5 种全氟磺酸 (PFASs)、3 种多氟调聚羧酸 (FTCAs)、3 种多氟调聚磺酸 (FTSs)、3 种多氟调聚磷酸二酯 (diPAPs)、2 种氯代多氟醚基磺酸 (Cl-PFESAs)、7 种全氟聚醚羧酸 (PFECAs) 以及全氟辛基磺酰胺 (FOSA)、全氟-4-(五氟乙基) 环己烷磺酸 (PFECHS) 和全氟壬烯氧基苯磺酸钠 (OBS). 昆虫样品采用离子对萃取, 0.1 g Envi-Carb 和 0.05 g DSC-18 为吸附剂的前处理方法, 在多反应负离子监测模式下进行 PFASs 检测, 内标法定量. 结果表明, 35 种 PFASs 的回收率在 62%—128%, 方法定量限为 0.0314—0.0876 ng·g⁻¹ dw, 标准曲线线性关系良好 ($R^2 > 0.999$). 利用本方法对 3 个目的 5 种昆虫进行测定, 结果表明水生昆虫中 Σ PFASs 浓度 (42—304 ng·g⁻¹ dw) 明显高于陆生昆虫 (4.7—19 ng·g⁻¹ dw). 水生昆虫中污染物以长链 PFCAs (PFOA、PFNA、PFDA 和 PFUnDA) 和 PFOS 为主, 而陆生昆虫以新型 PFASs (6:2 FTS、OBS 和 Cl-PFESAs) 为主. 本研究建立的方法具有经济、便捷、高效、准确、灵敏等优点, 可同时监测不同种类昆虫体内多种典型和新型 PFASs.

关键词 全氟和多氟烷基化合物, 昆虫, QuEChERS, 超高效液相色谱-串联质谱, 工业园.

Determination of 35 per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in insect by QuEChERS pretreatment combined with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZHANG Xinghui^{1,2} TANG Aiping¹ GUO Huiqin¹ TU Wenqing² LIU Yu^{2**}

(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang, 330063, China; 2. Institute of Microbiology, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang, 330096, China)

Abstract Insects as common indicator species have been used to monitor the occurrence of per-

2021 年 11 月 18 日收稿(Received: November 18, 2021).

* 国家自然科学基金 (42167056), 江西省自然科学基金 (20212BAB203036) 和江西省科学院科研开发项目 (2018-XTPH1-20, 2020-YZD-28, 2021YSBG22026) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (42167056), Natural Science Foundation of Jiangxi Province (20212BAB203036) and Research and Development Project of Jiangxi Academy of Sciences (2018-XTPH1-20, 2020-YZD-28, 2021YSBG22026).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: 0791-88177105, E-mail: liuyu@jxas.ac.cn

and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the environment. In this study, a method for the detection of 35 PFASs in insects was established based on QuEChERS pretreatment method combined with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). These PFASs include 9 perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), 5 perfluoroalkyl sulfonic acids (PFSA), 3 fluorotelomer carboxylic acids (FTCAs), 3 fluorotelomer sulfonates (FTSs), 3 polyfluoroalkyl phosphoric acid diester (diPAPs), 2 chlorinated polyfluorinated ether sulfonic acids (Cl-PFESAs), 7 perfluoroalkyl ether carboxylic acids (PFECAs), perfluorooctane sulfonamide (FOSA), perfluoro-4-ethylcyclohexane sulfonate (PFECBS) and sodium *p*-perfluorooctanoic acid sulfonate (OBS). The insect samples were pretreated by ion-pair liquid-liquid extraction, and purified with 0.1g ENVI-Carb and 0.05 g DSC-18 as adsorbent. The target PFASs were detected by UPLC-MS/MS in the negative electrospray ionization mode with multiple reaction monitoring, and quantified by internal standard. The results showed that the recoveries of PFASs ranged from 62% to 128%, and the method limits of quantitation were 0.0314—0.0876 ng·g⁻¹ dw. The standard curves of individual PFASs have good linear correlation ($R^2 > 0.999$). The levels of PFASs in 5 species of insects from 3 orders were determined by the optimized methods. The concentrations of Σ PFASs in aquatic insects (42—304 ng·g⁻¹ dw) were obviously higher than that in terrestrial insects (4.7—19 ng·g⁻¹ dw). Long-chain PFCAs (PFOA, PFNA, PFDA and PFUnDA) and PFOS were predominated PFASs in aquatic insects, while emerging PFASs (6:2 FTS, OBS and Cl-PFESAs) were dominant in terrestrial insects. The method established in this study has the advantages of economy, convenience, efficiency, accuracy and sensitivity, and can be used to monitor legacy and emerging PFASs in different species of insects.

Keywords PFASs, insect, QuEChERS, UPLC-MS/MS, industrial park.

全氟和多氟烷基化合物(per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs)是一类人工合成的化合物,具有优良的表面活性、化学稳定性和疏油疏水等特性.全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)和全氟辛磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)作为典型的 PFASs,已广泛应用于消费品生产和工业生产过程中^[1-2].由于具有环境持久性、生物累积性和潜在的生物毒性,PFOS 和 PFOA 及其盐类先后被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》的受限制名单^[3].随着 PFOA 和 PFOS 在各行业的消减与淘汰,大量工业替代品被开发并投入使用^[4],例如,氯代多氟醚基磺酸(chlorinated polyfluorinated ether sulfonates, Cl-PFESAs)^[5]、多氟调聚磺酸/羧酸(fluorotelomer sulfonic/carboxylic acids, FTSs/FTCAs)^[6]、六氟环氧丙烷多聚酸(hexafluoropropylene oxide dimer/trimer acid, HFPO-DA/TA)^[7]和全氟壬烯氧基苯磺酸钠(sodium *p*-perfluorooctanoic acid sulfonate, OBS)^[8]等.然而,这些新型 PFASs 在分子结构和化学性质上与 PFOA 和 PFOS 相似,大量使用可能导致同样的环境问题和健康风险.目前已在 水体、沉积物和土壤等环境介质中检测到上述新型 PFASs^[9-12].

昆虫作为环境污染物指示性物种,利用其监测这些典型和新型 PFASs 已经受到越来越多的关注.例如,水生昆虫(如蜻蜓幼虫)被用于监测加拿大和坦桑尼亚河流中 PFASs 的污染水平^[13-14],而蜻蜓成虫也用于监测南非地区典型 PFASs 的时空分布^[15].Koch 等^[16-17]研究证明羽化的水生昆虫(如蚊、蜻蜓等)作为重要载体将 PFASs 从水生生态系统传输到陆地生态系统.Lan 等^[18]在蝗虫体内检测到多种新型 PFASs(如 6:2 FTS、6:2 和 8:2 Cl-PFESAs),认为蝗虫可作为评估农田生态系统中 PFASs 的暴露风险的指示性生物.也有研究发现蜉蝣可作为“哨兵”监测陆生生态系统中 PFASs 的污染特征^[19].然而,对于昆虫体内 PFASs 的检测方法并不一致.Velesia 等^[15]采用先碱消解后离子对萃取再通过 Oasis HLB 和 Oasis MCX 固相萃取小柱(SPE)进行净化的方法处理昆虫样品.Koch 等^[20]采用氢氧化钠/甲醇(NaOH/MeOH)超声萃取和 Oasis WAX 柱净化的方法.而 De Solla 等^[13]使用一种分散固相萃取吸附剂(dSPE, Envi-Carb)对昆虫样品进行净化.另外,Lan 等^[18]将 PFASs 分为中长链(C_≥4)和超短链(C₂—C₃),中长链 PFASs 采用离子对萃取和 GCB-Carbon 柱净化的方法,超短链 PFASs 则是采用

NaOH/MeOH 超声萃取和 poly-sery PWAX 柱净化的方法。

相比于上述使用的 SPE 净化方法, QuEChERS 样品净化方法具有成本低、操作便捷、目标物损失少和回收率高等优点。目前已广泛运用于生物组织(鱼肉、肝脏等)^[21-23] 和食品(牛奶、鸡蛋等)^[24-26] 中 PFASs 的快速检测, 但还未见采用 QuEChERS 前处理方法检测昆虫体内 PFASs 的报道。与其他动物组织样本不同, 昆虫样品在提取和净化过程中的主要干扰物质是蛋白质、不饱和脂肪酸和色素。另外, 文献报道的目标化合物多以传统的 PFOA 和 PFOS 为主, 缺乏对新型 PFASs 的关注。因此, 本研究优化了多种新型 PFASs 的 UPLC-MS/MS 仪器参数, 同时比较了不同萃取剂对昆虫样品中 PFASs 提取效率的影响, 以及不同 dSPE 的使用对昆虫样品净化效果的影响, 最终确定了一套昆虫样品中 35 种传统和新型 PFASs 的检测方法。

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器与试剂

超高效液相色谱-串联质谱仪(Agilent Technologies 1290 Infinity-6460 Triple Quad, 美国 Agilent 公司), 高速冷冻离心机(H1850R, 湖南湘仪), 数控超声波提取仪(KQ-600DE, 昆山舒美), 干式氮吹仪(EFAA-AC-02, 上海安谱), 多管涡旋混合仪(EOAA-HM-01, 上海安谱), 恒温培养振荡器(ZWYR-240, 上海智城), 真空冷冻干燥仪(FD-1C-50, 北京博医康), 微量分析天平(AUY220, 日本岛津)。

全氟丁酸(PFBA)、全氟戊酸(PFPeA)、全氟己酸(PFHxA)、全氟庚酸(PFHpA)、PFOA、全氟壬酸(PFNA)、全氟癸酸(PFDA)、全氟十一烷酸(PFUnDA)、全氟十二烷酸(PFDoDA)、全氟丁烷磺酸(PFBS)、全氟戊烷磺酸(PFPeS)、全氟己烷磺酸(PFHxS)、全氟庚烷磺酸(PFHpS)、PFOS、全氟辛基磺酰胺(FOSA-I)、全氟-4-(五氟乙基)环己烷磺酸(PFECHS)、全氟-3-氧杂戊烷磺酸(PFEESA)、全氟-3,6-二氧杂庚酸(3,6-OPFHpA)、全氟-3-甲氧基丙酸(PF4OPeA)、全氟-4-甲氧基丁酸(PF5OHxA)、3H-全氟-3-(3-甲氧基丙氧基)丙酸(ADONA)、HFPO-DA、6:2 和 8:2 Cl-PFESAs、6:2、8:2 和 10:2 FTCAs、4:2、6:2 和 8:2 FTSs、多氟调聚磷酸二酯(6:2、6:2/8:2 和 8:2 diPAPs)和同位素标记的 PFASs(包括 ¹³C₄-PFBA、¹³C₂-PFHxA、¹³C₄-PFOA、¹³C₅-PFNA、¹³C₂-PFDA、¹³C₂-PFUnDA、¹³C₂-PFDoDA、¹³C₃-PFBS、¹⁸O₂-PFHxS、¹³C₄-PFOS、¹³C₃-HFPO-DA、¹³C₂-6:2 FTCA、¹³C₂-8:2 FTCA、¹³C₂-10:2 FTCA、¹³C₂-4:2 FTS、¹³C₂-6:2 FTS、¹³C₂-8:2 FTS、¹³C₄-6:2 diPAP、¹³C₄-8:2 diPAP)均购自加拿大 Wellington Laboratories(纯度大于 98%); HFPO-TA 购自加拿大 Toronto Research Chemicals(≥ 95%); OBS 购自广东瀚江化学试剂有限公司(≥ 98%); MeOH(色谱级), 乙腈(ACN, 色谱级)和甲基叔丁基醚(MTBE, 色谱级)均购自德国 Merck 公司; 四丁基硫酸氢氨(TBAH, ≥ 98%), 乙酸铵(NH₄Ac, 优级纯), 无水碳酸钠(Na₂CO₃, 优级纯), 碳酸氢钠(NaHCO₃, 优级纯)和 NaOH(优级纯)均购自上海阿拉丁生化科技有限公司。浓盐酸(HCL, 分析纯)购自中国医药集团。两种分散固相萃取吸附剂: Supelclean Envi-Carb(120-400 目, 100 m²·g⁻¹)和 Discovery DSC-18(C18, 50 μm, 480 m²·g⁻¹)购自美国 Supelco 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 昆虫样品采集

2021 年 7 月采集到 3 个目的 5 种昆虫, 样品采集后立即进行分类鉴定, 按生境可分为水生昆虫(蜻蜓成虫和幼虫)和陆生昆虫(蝗虫、蝼蛄、蟋蟀和蝴蝶)。其中, 蜻蜓幼虫、蝼蛄、蟋蟀和部分蝗虫样品购买自山东某昆虫市场, 蜻蜓、蝴蝶和部分蝗虫样品采集自江西某电镀工业园区下游水库及周边农田。

1.2.2 样品前处理

所有昆虫样品用超纯水清洗干净后, 再冷冻干燥 48 h 后研磨成粉末。

TBAH/MTBE 离子对萃取法: 称取 0.1 g 干重(dw)昆虫粉末于 15 mL 聚丙烯(PP)管中, 加入 2 mL 0.25 mol·L⁻¹ 碳酸钠缓冲溶液(pH = 10)和 1 mL 0.5 mol·L⁻¹ TBAH, 再加入 3 ng 内标(IS), 混匀后加入 5 mL MTBE, 振荡(300 r·min⁻¹)提取 20 min。在 4 °C 下 12000 r·min⁻¹, 离心 5 min, 取上清液于干净的 15 mL PP 管中。原 PP 管中加入 10 mL MTBE, 进行多次萃取, 将上清液氮吹至 4 mL, 再加入 0.1 g Envi-Carb 和 0.05 g C18, 涡旋 1 min 以 12000 r·min⁻¹, 离心 7 min 后取上清。上清液氮吹至净干后, 用 70% 的

MeOH/水定容至 300 μL , 以 15000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 15 min, 取上清液到进样瓶中待测。

有机溶剂萃取法: MeOH 萃取时, 样品加入 5 mL MeOH 和 IS 后震荡提取过夜(避光), 离心取上清液后, 再加入 5 mL MeOH 重复萃取两次; 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH/MeOH 萃取时, 样品加入 5 mL 萃取液和 IS 后震荡提取过夜(避光), 离心取上清液加入 0.05 mL 的 2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCL 调节 pH, 再加入 5 mL MeOH 重复萃取两次; 0.1% HCL/ACN 萃取时, 样品加入 5 mL 萃取液和 IS 后超声萃取 20 min, 再震荡提取过夜(避光), 上清液取出后再加入 5 mL ACN 重复萃取两次。有机溶剂萃取法后续净化、氮吹、定容等步骤与 TBAH/MTBE 离子对萃取法相同。

1.3 仪器分析

样品中 35 种 PFASs 的定性和定量分析采用超高效液相色谱-质谱联用仪(UPLC-MS/MS)。

色谱条件: 色谱柱为 Agilent Eclipse Plus C18(3.0 mm \times 50 mm, 1.8 μm); 柱温为 40 $^{\circ}\text{C}$; 进样体积为 5 μL ; 流速为 0.3 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 流动相 A 为 2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Ac , 流动相 B 为 ACN; 洗脱梯度为 0—7 min, 70%—30% A; 7—9 min, 30%—10% A; 9—10 min, 10%—70% A。进样时间为 10 min, 后置保留时间为 2 min。

质谱条件: 采用电喷雾负离子源(ESI⁻)和多反应检测(MRM)模式; 离子源温度: 300 $^{\circ}\text{C}$; 毛细管电压: 3500 V; 加电压(EMV): 400 V; 干燥气流速: 6.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 干燥气温度: 325 $^{\circ}\text{C}$, 雾化气电压: 30 psi。各单体 PFASs 的质谱参数见表 1, 21 种新型 PFASs 的 MRM 图见图 1。

表 1 35 种 PFASs 以及 19 种内标的质谱参数

Table 1 Detailed mass spectrometry parameters of 35 individual PFASs and 19 isotopic internal standards

简称 Acronym	化合物全称 Compound name	母离子 Precursor Ion (m/z)	子离子 Product Ion (m/z)	碎裂电压/V Fragmentor	碰撞能/eV Collision Energy
PFBA	Perfluorobutanoic acid	212.8	168.8	60	6
PFPeA	Perfluoropentanoic acid	262.9	218.8	80	5
PFHxA	Perfluorohexanoic acid	312.9	268.9	80	5
PFHpA	Perfluoroheptanoic acid	362.8	318.9	80	5
PFOA	Perfluorooctanoic acid	412.9	368.9	90	5
PFNA	Perfluorononanoic acid	462.8	418.9	90	5
PFDA	Perfluorodecanoic acid	512.8	468.9	100	5
PFUnDA	Perfluoroundecanoic acid	562.9	518.9	80	5
PFDoDA	Perfluorododecanoic acid	612.9	568.9	100	10
PFBS	Potassium perfluorobutane sulfonate	298.8	79.9	150	45
PFPeS	Sodium perfluoropentane sulfonate	348.9	79.9	150	50
PFHxS	Sodium perfluorohexane sulfonate	398.8	79.9	150	60
PFHpS	Sodium perfluoroheptane sulfonate	448.9	79.9	150	60
PFOS	Sodium perfluorooctane sulfonate	498.8	79.9	150	60
FOSA-I	Perfluoro-1-octanesulfonamide	497.8	77.9	150	50
3,6-OPFHpA	Perfluoro-3,6-dioxahexanoic acid	201	84.9	80	10
PF4OPeA	Perfluoro-4-oxapentanoic acid	228.9	84.9	50	10
PF5OHxA	Perfluoro-5-oxahexanoic acid	278.9	84.9	50	12
ADONA	3H-perfluoro-3-(3-methoxy-propoxy)-propanoate acid	376.9	250.6	80	10
PFEESA	Perfluoro (2-ethoxyethane) sulfonic acid	314.9	134.7	100	25
HFPO-DA	Hexafluoropropylene oxide dimer acid	284.9	168.8	60	5
HFPO-TA	Hexafluoropropylene oxide trimer acid	184.7	118.7	80	15
6:2 FTCA	6:2 fluorotelomer carboxylic acid	376.9	292.9	80	10
8:2 FTCA	8:2 fluorotelomer carboxylic acid	476.6	392.9	80	12
10:2 FTCA	10:2 fluorotelomer carboxylic acid	576.6	492.9	90	10
4:2 FTS	4:2 fluorotelomer sulfonate acid	326.9	306.7	150	20
6:2 FTS	6:2 fluorotelomer sulfonate acid	426.9	406.7	180	25
8:2 FTS	8:2 fluorotelomer sulfonate acid	526.9	506.7	200	30
6:2 Cl-PFESA	6:2 chlorinated polyfluorinated ether sulfonates	530.9	350.8	150	30
8:2 Cl-PFESA	8:2 chlorinated polyfluorinated ether sulfonates	630.9	450.8	150	35

续表 1

简称 Acronym	化合物全称 Compound name	母离子 Precursor Ion (<i>m/z</i>)	子离子 Product Ion (<i>m/z</i>)	碎裂电压/V Fragmentor	碰撞能/eV Collision Energy
OBS	Sodium <i>p</i> -perfluorous nonenoxybenzene sulfonate	602.8	171.6	200	50
PFECHS	Potassium perfluoro-4-ethylcyclohexanesulfonate	460.8	380.8	150	30
6:2 diPAP	Sodium bis(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) phosphate	788.7	96.7	195	40
6:2/8:2 diPAP	Sodium bis(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl-1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl) phosphate	888.7	96.7	200	50
8:2 diPAP	Sodium bis(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl) phosphate	988.7	96.7	200	50
¹³ C ₄ -PFBA	Perfluoro-(¹³ C ₄)-butanoic acid	216.9	171.9	60	6
¹³ C ₂ -PFHxA	Perfluoro-(¹³ C ₂)-hexanoic acid	314.9	269.9	80	5
¹³ C ₄ -PFOA	Perfluoro-(¹³ C ₄)-octanoic acid	416.8	371.9	90	5
¹³ C ₅ -PFNA	Perfluoro-(¹³ C ₅)-nonanoic acid	467.9	422.9	90	5
¹³ C ₂ -PFDA	Perfluoro-(¹³ C ₂)-decanoic acid	514.9	469.9	100	5
¹³ C ₂ -PFUnDA	Perfluoro-(¹³ C ₂)-undecanoic acid	564.9	519.9	80	5
¹³ C ₂ -PFDoDA	Perfluoro-(¹³ C ₂)-dodecanoic acid	614.9	569.9	100	10
¹³ C ₃ -PFBS	Perfluoro-(¹³ C ₃)-butane sulfonate	301.8	79.9	150	45
¹⁸ O ₂ -PFHxS	Perfluoro-(¹⁸ O ₂)-hexane sulfonic acid	402.9	79.9	150	60
¹³ C ₄ -PFOS	Perfluoro-(¹³ C ₄)-octane sulfonic acid	502.8	79.9	150	60
¹³ C ₃ -HFPO-DA	Hexafluoropropylene-(¹³ C ₃)-dimer acid	286.9	168.8	60	5
¹³ C ₂ -6:2 FTCA	2-Perfluorohexyl-(¹³ C ₂)-ethanoic acid	378.9	293.6	80	10
¹³ C ₂ -8:2 FTCA	2-Perfluorooctyl-(¹³ C ₂)-ethanoic acid	478.6	393.9	80	12
¹³ C ₂ -10:2 FTCA	2-Perfluorodecyl-(¹³ C ₂)-ethanoic acid	578.6	493.9	90	10
¹³ C ₂ -4:2 FTS	4:2 fluorotelomer-(¹³ C ₂)-sulfonate	328.9	80.9	150	20
¹³ C ₂ -6:2 FTS	6:2 fluorotelomer-(¹³ C ₂)-sulfonate	428.9	80.9	180	25
¹³ C ₂ -8:2 FTS	8:2 fluorotelomer-(¹³ C ₂)-sulfonate	528.9	80.9	200	30
¹³ C ₄ -6:2 diPAP	Sodium bis(1H,1H,2H,2H-[1,2- ¹³ C ₂]perfluorooctyl) phosphate	792.7	445.8	200	40
¹³ C ₄ -8:2 diPAP	Sodium bis(1H,1H,2H,2H-[1,2- ¹³ C ₂]perfluorodecyl) phosphate	992.7	545.8	200	50

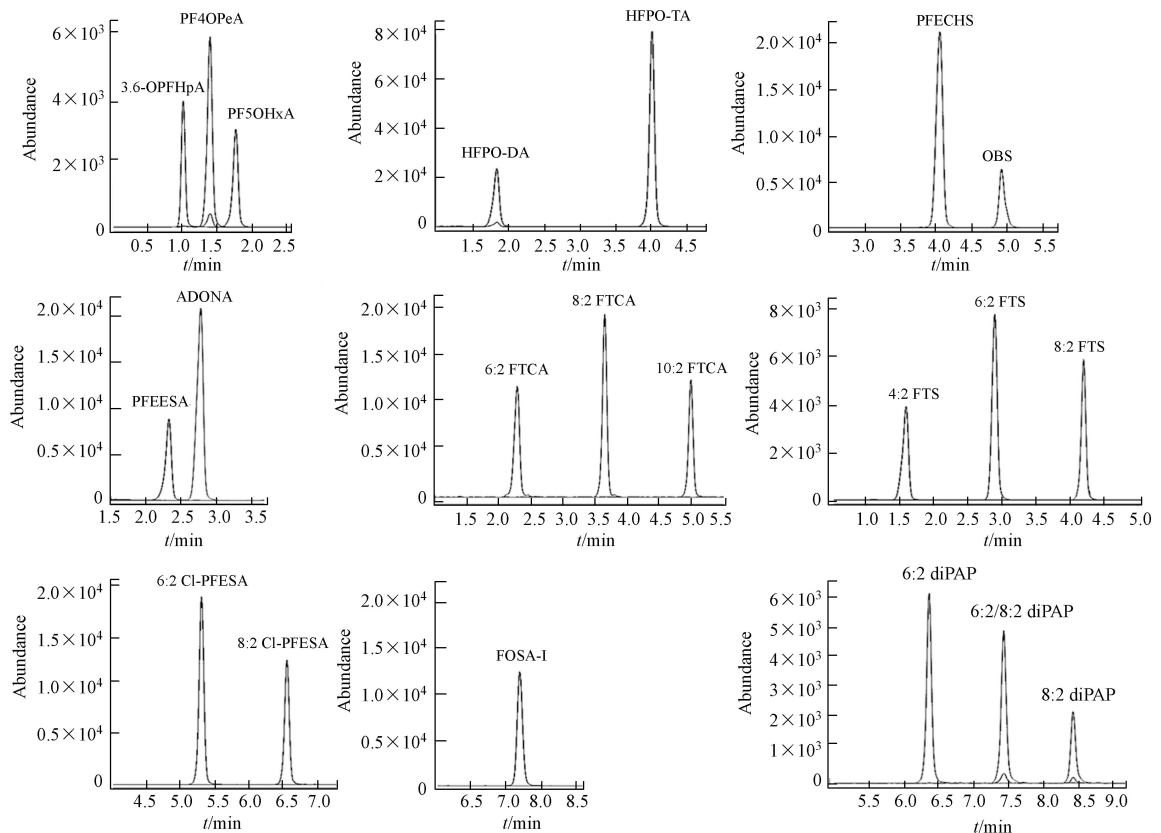


图 1 21 种新型 PFASs 标准品的 MRM 色谱图 (10 ng·mL⁻¹)

Fig.1 MRM chromatograms of twenty-one emerging PFASs standards (10 ng·mL⁻¹)

1.4 数据处理

采用美国 Agilent Technologies 公司 MassHunter B.07 软件进行定量分析, Origin 8.5 软件进行作图和数据处理。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 仪器检出限和方法定量限

采用 70% MeOH/水溶液配制 35 种 PFASs 和 19 种 IS 的混合标准液, 浓度范围为 0.20、0.50、1、2、5、10、20、50、100 ng·mL⁻¹。通过内标法定量, IS 浓度为 10 ng·mL⁻¹。根据优化的 UPLC-MS/MS 质谱分析方法得到标准曲线, 详细信息如表 2 所示。结果表明, 35 种 PFASs 均在 0.20—100 ng·mL⁻¹ 范围内线性良好, 相关系数(R^2)均在 0.999 以上。仪器检出限(LOD)和方法定量限(LOQ)分别通过 3 倍和 10 倍的信噪比(S/N)计算得到, 目标化合物的 LOD 和 LOQ 值范围分别为 0.0105—0.0329 ng·mL⁻¹ 和 0.0314—0.0988 ng·g⁻¹ dw, 与前人报道的方法相当^[23,25]。

表 2 35 种 PFASs 的线性方程、相关系数(R^2)、仪器检出限和方法定量限

Table 2 Linear equation, correlation coefficient (R^2), limit of detection (LOD), and limit of quantitation (LOQ,) for 35 target PFASs

目标化合物 Target compound	内标 Internal standard	线性方程 Linear equation	相关系数(R^2) Correlation coefficient	检出限/(ng·mL ⁻¹) LOD	定量限/(ng·g ⁻¹ dw) LOQ
PFBA	¹³ C ₄ -PFBA	$y=0.026676x-0.017817$	0.99951	0.0135	0.0405
PFPeA	¹³ C ₄ -PFBA	$y=0.015960x-0.004434$	0.99979	0.0222	0.0665
PFHxA	¹³ C ₂ -PFHxA	$y=0.031886x-0.009241$	0.99986	0.0199	0.0596
PFHpA	¹³ C ₂ -PFHxA	$y=0.034467x-0.009820$	0.99989	0.0187	0.0561
PFOA	¹³ C ₄ -PFOA	$y=0.034039x-0.016462$	0.99972	0.0198	0.0595
PFNA	¹³ C ₅ -PFNA	$y=0.030688x-0.007462$	0.99992	0.0198	0.0595
PFDA	¹³ C ₂ -PFDA	$y=0.030758x-0.014403$	0.99983	0.0176	0.0527
PFUnDA	¹³ C ₂ -PFUnDA	$y=0.035521x-0.035578$	0.99992	0.0184	0.0553
PFDoDA	¹³ C ₂ -PFDoDA	$y=0.029815x-0.011676$	0.99988	0.0166	0.0498
PFBS	¹³ C ₃ -PFBS	$y=0.043224x-0.001482$	0.99980	0.0181	0.0542
PFPeS	¹³ C ₃ -PFBS	$y=0.047911x+0.001343$	1.00000	0.0189	0.0567
PFHxS	¹⁸ O ₂ -PFHxS	$y=0.058056x-0.006899$	0.99989	0.0204	0.0612
PFHpS	¹⁸ O ₂ -PFHxS	$y=0.035339x-0.011198$	0.99986	0.0105	0.0314
PFOS	¹³ C ₄ -PFOS	$y=0.041710x+0.042938$	0.99981	0.0204	0.0613
FOSA-I	¹³ C ₄ -PFOS	$y=0.016368x-0.001861$	0.99987	0.0292	0.0876
3,6-OPFHpA	¹³ C ₄ -PFBA	$y=0.017046x-0.013055$	0.99929	0.0202	0.0606
PF4OPeA	¹³ C ₄ -PFBA	$y=0.016543x-0.011943$	0.99939	0.0188	0.0563
PF5OHxA	¹³ C ₂ -PFHxA	$y=0.014955x-0.010679$	0.99941	0.0192	0.0577
ADONA	¹³ C ₄ -PFOA	$y=0.058757x-0.041735$	0.99942	0.0190	0.0571
PFEESA	¹³ C ₄ -PFOA	$y=0.047871x-0.042587$	0.99901	0.0186	0.0558
HFPO-DA	¹³ C ₃ -HFPO-DA	$y=0.007638x-0.006091$	0.99913	0.0182	0.0547
HFPO-TA	¹³ C ₃ -HFPO-DA	$y=0.024974x-0.008596$	0.99951	0.0279	0.0836
6:2 FTCA	¹³ C ₂ -6:2 FTCA	$y=0.001298x-0.000705$	0.99968	0.0310	0.0930
8:2 FTCA	¹³ C ₂ -8:2 FTCA	$y=0.001433x-0.000481$	0.99988	0.0192	0.0576
10:2 FTCA	¹³ C ₂ -10:2 FTCA	$y=0.001310x-0.000431$	0.99971	0.0177	0.0531
4:2 FTS	¹³ C ₂ -4:2 FTS	$y=0.028611x-0.004785$	0.99981	0.0176	0.0528

续表 2

目标化合物 Target compound	内标 Internal standard	线性方程 Linear equation	相关系数(R^2) Correlation coefficient	检出限/(ng·mL ⁻¹) LOD	定量限/(ng·g ⁻¹ dw) LOQ
6:2 FTS	¹³ C ₂ -6:2 FTS	$y=0.026094x+0.008380$	0.99949	0.0191	0.0573
8:2 FTS	¹³ C ₂ -8:2 FTS	$y=0.017183x+0.003359$	0.99921	0.0152	0.0457
6:2 CL-PFESA	¹³ C ₄ -PFOS	$y=0.175038x-0.086573$	0.99973	0.0173	0.0520
8:2 CL-PFESA	¹³ C ₄ -PFOS	$y=0.140150x-0.055419$	0.99988	0.0163	0.0488
OBS	¹³ C ₄ -PFOS	$y=0.018987x+0.002797$	0.99928	0.0129	0.0387
PFECHS	¹³ C ₄ -PFOS	$y=0.156627x-0.016528$	0.99986	0.0196	0.0588
6:2 diPAP	¹³ C ₄ -6:2 diPAP	$y=0.007340x-0.003177$	0.99975	0.0240	0.0719
6:2/8:2 diPAP	¹³ C ₄ -6:2 diPAP	$y=0.012541x-0.000963$	0.99912	0.0209	0.0626
8:2 diPAP	¹³ C ₄ -8:2 diPAP	$y=0.004813x-0.000242$	0.99927	0.0329	0.0988

2.2 样品前处理方法的优化

通过加标实验来优化昆虫样品的前处理方法,即在空白样品和昆虫样品中添加 10 ng·mL⁻¹ 水平的目标 PFASs 标准品,每种方法重复实验 3 次,计算不同方法的加标回收率。

首先对 PFASs 的萃取方法进行优化,本实验比较了 4 种方法(MeOH、10 mmol·L⁻¹ NaOH/MeOH、0.1% HCL/ACN 和 TBAH/MTBE 离子对萃取)对目标化合物回收率的影响,如图 2 所示。结果表明,MeOH、10 mmol·L⁻¹ NaOH/MeOH 和 0.1% HCL/ACN 萃取方法中 PFASs 回收率的波动较大,其中 MeOH 为 7%—195%,10 mmol·L⁻¹ NaOH/MeOH 为 8%—177%,0.1% HCL/ACN 为 21%—220%。MeOH 和 10 mmol·L⁻¹ NaOH/MeOH 萃取的 PFPeA、PFHxA、3,6-OPFHpA、PF4OPeA、PF5OHxA 等短链 PFASs 回收率过低(7%—26%),而 6:2 diPAP、6:2/8:2 diPAP、8:2FTS 和 OBS 等长链 PFASs 回收率过高(160%—195%)。0.1% HCL/ACN 萃取方法中,PFBA 和 4:2 FTS 的回收率分别高达 220% 和 215%,而 HFPO-DA、6:2 FTCA 和 8:2 diPAP 的回收率仅为 31%、30% 和 21%。TBAH/MTBE 离子对萃取方法对 PFASs 回收率的影响相对较小(53%—155%),仅 4:2 FTS 和 OBS 的回收率略高于 150%,这可能是由于基质效应。对比不同方法可以看出,TBAH/MTBE 离子对萃取对 PFASs 回收率的影响整体较小,因此选择该方法提取昆虫样品中的 PFASs。TBAH/MTBE 离子对萃取的方法也常用于肝脏等生物组织样品中 PFASs 的提取^[27-28]。另外,从图 2 可以看出,4 种萃取方法分析的 6:2 Cl-PFESA、OBS 和 FTS 等目标化合物的回收率偏高,说明存在基质干扰,需进一步优化昆虫样品的 QuEChERS 净化方法。

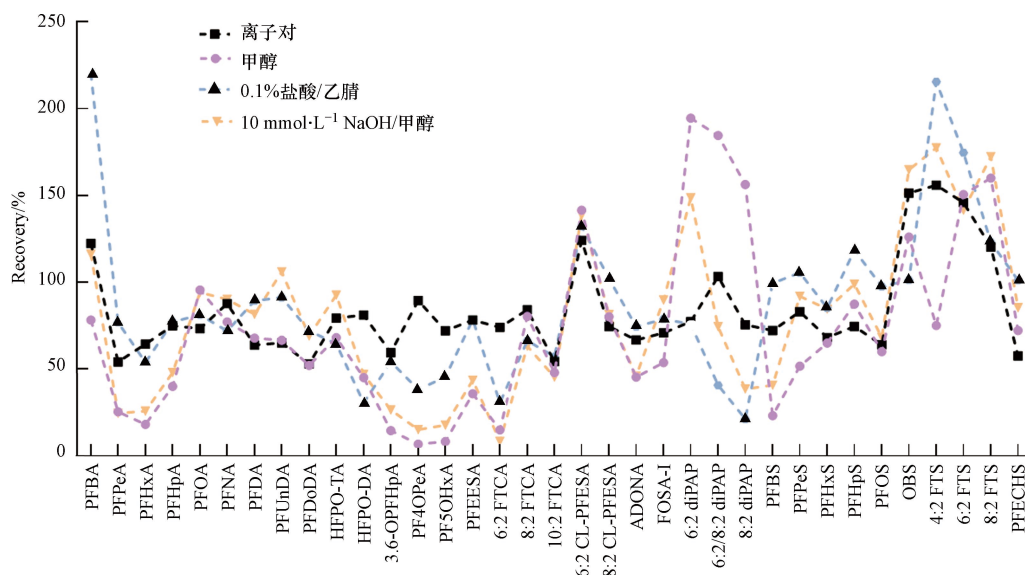


图 2 不同萃取方法对 35 种目标化合物回收率的影响

Fig.2 Effect of different extraction methods on recoveries of 35 target compounds

本研究主要采用的 dSPE 吸附剂为 Envi-Carb 和 C18, 其中 Envi-Carb 常用的去除极性共萃物, 如叶绿素和固醇类^[29]; C18 则主要吸附非极性共萃物, 如三酰甘油和其他亲脂性化合物^[30]. N-丙基乙二胺 (PSA) 也常用于 QuEChERS 共萃物的净化, 但是 PSA 作为弱阴离子交换吸附剂对酸性的 PFASs 具有一定的吸附作用^[25]. 已有研究也发现 PSA 的用量超过 0.1 g 时会吸附部分 PFASs^[23], 因此在本研究中未使用 PSA 作吸附剂. 对于昆虫样品来说, 萃取液中含有大量蛋白质、脂肪和色素等共萃物, 单独使用 C18 或 Envi-Carb 效果并不好, 因此同时添加 C18 和 Envi-Carb 来净化样品. 本实验比较了 0.05 g C18 + 0.05 g Envi-Carb、0.1 g C18 + 0.05 g Envi-Carb、0.05 g C18 + 0.1 g Envi-Carb、0.1 g C18 + 0.1 g Envi-Carb 和 0.1 g C18 + 0.2 g Envi-Carb 对 PFASs 回收率的影响. 图 3 中, 当 C18 为 0.05 g 时, Envi-Carb 质量过少导致 PFASs 回收率偏高 (大部分目标化合物回收率超过 100%); 当 Envi-Carb 为 0.1 g 时, C18 的增加导致一些新型 PFASs 回收率降低. 总的来说, 0.05 g C18+0.1 g Envi-Carb 的组合对 PFASs 的影响最小, 回收率范围在 62%—128%, 因此选择该组合对昆虫样品萃取液进行净化. 优化后的 QuEChERS 净化方法不仅能保证回收率还能有效去除溶液中的蛋白质、脂肪和色素等干扰物质, 使昆虫样品达到仪器检测要求.

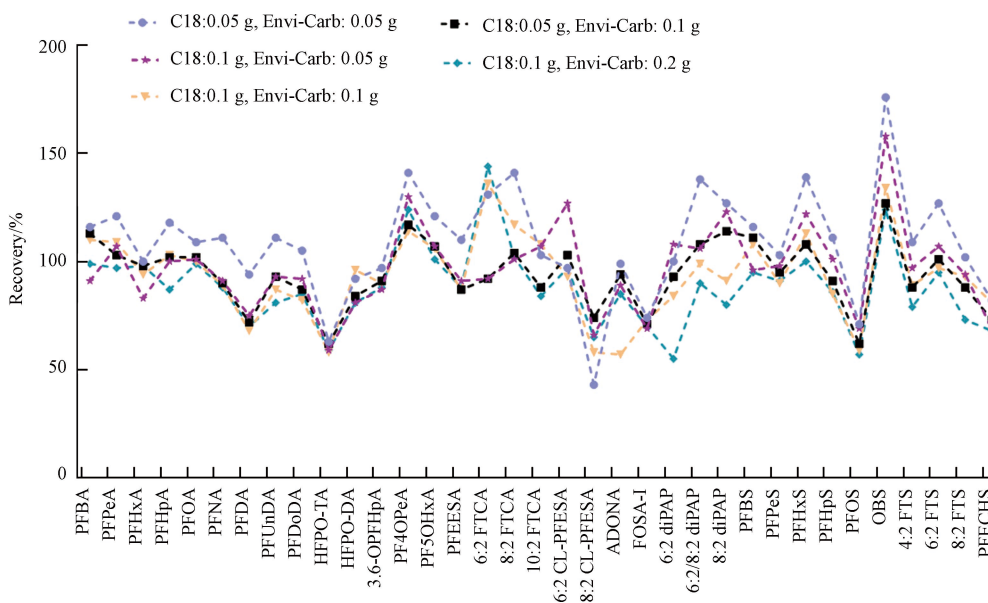


图 3 不同分散固相萃取吸附剂(dSPE)比例对 35 种目标化合物回收率的影响

Fig.3 Effect of different proportions of dispersive SPE on recoveries of 35 target compounds

2.3 不同种类昆虫中 PFASs 的加标回收率

通过不同浓度的加标实验来保证监测实际昆虫样品中 PFASs 的适用性, 即称取 0.1 g dw 水生昆虫 (蜻蜓幼虫) 和陆生昆虫 (蝗虫) 样品, 分别加入低、中、高三个浓度水平 (定容浓度为 1、10、100 ng·mL⁻¹) 的混合 PFASs 标准品以及 IS (10 ng·mL⁻¹). 每个加标浓度重复做 3 个平行样品, 分别计算水生昆虫和陆生昆虫中 PFASs 的回收率和相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD). 结果如表 3 所示, 水生昆虫和陆生昆虫中 35 种 PFASs 的回收率分别为 70%—126% 和 64%—115%, RSD 分别为 1.1%—20% 和 0.15%—24%, 说明该方法能满足对实际昆虫样品的定量分析.

表 3 水生和陆生昆虫中 35 种 PFASs 的加标回收率和标准偏差 (%)

Table 3 The recoveries and relative standard deviation (%) for 35 target PFASs in aquatic and terrestrial insects

目标化合物 Target compound	水生昆虫 Aquatic insect			陆生昆虫 Terrestrial insect		
	1 ng·mL ⁻¹	10 ng·mL ⁻¹	100 ng·mL ⁻¹	1 ng·mL ⁻¹	10 ng·mL ⁻¹	100 ng·mL ⁻¹
PFBA	118.9 ± 2.3 ^a	99.3 ± 2.9	98.5 ± 4.2	101.7 ± 8.7	87.2 ± 5.0	81.5 ± 0.72
PFPeA	94.5 ± 1.8	99.6 ± 5.4	99.0 ± 6.4	87.8 ± 2.7	73.5 ± 4.3	70.3 ± 3.0
PFHxA	94.0 ± 8.5	95.8 ± 4.5	96.1 ± 5.1	97.6 ± 3.4	81.1 ± 1.5	87.1 ± 3.6

续表 3

目标化合物 Target compound	水生昆虫Aquatic insect			陆生昆虫Terrestrial insect		
	1 ng·mL ⁻¹	10 ng·mL ⁻¹	100 ng·mL ⁻¹	1 ng·mL ⁻¹	10 ng·mL ⁻¹	100 ng·mL ⁻¹
PFHpA	89.5 ± 5.4	94.3 ± 9.8	101.5 ± 6.5	76.2 ± 7.9	76.4 ± 0.50	95.1 ± 4.0
PFOA	89.3 ± 5.8	93.1 ± 11	99.4 ± 6.6	77.4 ± 8.5	75.2 ± 3.6	99.5 ± 6.2
PFNA	82.2 ± 3.8	104.8 ± 3.0	102.9 ± 6.5	79.1 ± 7.8	78.9 ± 3.7	101.0 ± 6.0
PFDA	82.7 ± 4.8	117.0 ± 8.7	106.2 ± 6.2	73.8 ± 5.8	78.2 ± 2.7	98.5 ± 6.1
PFUnDA	85.0 ± 5.1	91.3 ± 2.8	108.8 ± 4.4	67.8 ± 1.4	70.4 ± 1.3	85.2 ± 5.6
PFDoDA	82.8 ± 3.4	93.5 ± 7.7	104.8 ± 5.9	81.9 ± 8.8	95.0 ± 1.2	95.7 ± 4.3
PFBS	101.4 ± 11	81.4 ± 8.1	101.5 ± 7.6	107.2 ± 10	79.5 ± 1.2	106.1 ± 4.3
PFPeS	108.6 ± 3.8	99.8 ± 8.3	107.6 ± 7.8	96.4 ± 16	80.9 ± 2.1	106.8 ± 6.1
PFHxS	84.8 ± 7.0	90.0 ± 7.9	86.6 ± 7.0	83.0 ± 11	72.8 ± 1.6	80.5 ± 4.9
PFHpS	110.1 ± 5.8	103.7 ± 4.8	119.8 ± 6.0	97.7 ± 11	94.7 ± 7.3	108.6 ± 5.1
PFOS	124.6 ± 8.5	94.8 ± 5.0	86.9 ± 6.0	102.8 ± 24	98.1 ± 6.1	79.8 ± 5.0
FOSA-I	78.1 ± 5.5	80.2 ± 8.3	76.7 ± 6.1	89.6 ± 6.8	98.6 ± 1.0	86.5 ± 2.5
3,6-OPFHpA	81.4 ± 8.1	86.3 ± 6.3	95.0 ± 4.2	78.2 ± 3.7	76.8 ± 5.1	79.4 ± 0.66
PF4OPeA	118.4 ± 5.7	104.8 ± 4.9	106.1 ± 2.3	96.3 ± 6.3	80.0 ± 4.4	81.0 ± 2.8
PF5OHxA	93.1 ± 4.9	105.2 ± 2.6	111.5 ± 4.0	75.5 ± 4.8	71.3 ± 4.9	71.4 ± 2.5
ADONA	70.0 ± 2.0	81.4 ± 6.3	93.0 ± 5.5	67.8 ± 1.4	65.2 ± 2.4	79.8 ± 1.5
PFEESA	73.7 ± 8.1	78.4 ± 6.4	95.0 ± 5.8	69.9 ± 1.1	67.7 ± 2.3	81.7 ± 2.0
HFPO-DA	94.6 ± 10	90.1 ± 4.0	96.0 ± 4.9	103.5 ± 5.2	76.8 ± 2.6	76.7 ± 1.6
HFPO-TA	104.8 ± 4.7	72.8 ± 6.2	85.7 ± 8.1	95.2 ± 5.5	104.1 ± 4.7	63.7 ± 1.1
6:2 FTCA	115.8 ± 3.7	89.9 ± 9.4	114.2 ± 4.2	101.5 ± 9.3	86.7 ± 5.4	102.6 ± 4.1
8:2 FTCA	100.3 ± 2.4	107.3 ± 12	109.0 ± 4.8	93.3 ± 7.7	115.0 ± 2.9	103.1 ± 5.6
10:2 FTCA	126.0 ± 4.2	79.6 ± 3.7	91.9 ± 2.7	101.3 ± 9.9	72.7 ± 7.8	78.0 ± 1.3
4:2 FTS	110.1 ± 20	102.0 ± 7.0	84.5 ± 5.4	98.4 ± 9.5	100.7 ± 6.1	75.4 ± 2.4
6:2 FTS	97.7 ± 17	99.8 ± 9.8	75.5 ± 5.3	106.3 ± 11	93.2 ± 7.0	73.5 ± 0.15
8:2 FTS	69.9 ± 3.8	104.5 ± 14	96.2 ± 5.5	67.3 ± 3.8	101.4 ± 8.9	107.1 ± 0.19
6:2 Cl-PFESA	117.4 ± 8.1	83.8 ± 3.3	103.9 ± 4.2	93.1 ± 2.6	92.9 ± 5.2	96.7 ± 2.2
8:2 Cl-PFESA	82.5 ± 8.6	101.2 ± 2.1	111.1 ± 4.3	100.8 ± 2.1	98.7 ± 4.9	99.4 ± 2.6
OBS	88.0 ± 13	89.1 ± 4.6	81.0 ± 6.7	99.6 ± 9.4	97.7 ± 6.6	79.0 ± 1.0
PFECHS	87.9 ± 6.2	79.2 ± 2.1	112.1 ± 6.6	71.5 ± 6.1	73.5 ± 3.9	96.9 ± 2.1
6:2 diPAP	109.0 ± 2.5	91.0 ± 16	113.9 ± 16	112.4 ± 5.1	92.4 ± 7.1	115.1 ± 9.9
6:2/8:2 diPAP	101.0 ± 20	94.0 ± 3.8	116.0 ± 3.4	92.4 ± 2.4	80.3 ± 11	89.9 ± 1.1
8:2 diPAP	121.5 ± 5.4	79.8 ± 1.1	91.4 ± 11	111.3 ± 6.4	109.5 ± 11	92.8 ± 3.6

^a 均值±相对标准偏差. ^aMean ± RSD.

2.4 实际昆虫样品中 PFASs 分析

本研究的昆虫包括 3 个目的 5 种昆虫, 分别为蜻蜓目(蜻蜓幼虫和成虫), 直翅目(蝗虫, 蝼蛄, 蟋蟀)和鳞翅目(蝴蝶), 按生境可分为水生昆虫和陆生昆虫. 如图 4 所示, 水生昆虫和陆生昆虫体内 PFASs 的浓度和组成差异明显. 水生昆虫中 Σ PFASs 浓度 (42—304 ng·g⁻¹ dw) 明显高于陆生昆虫 (4.7—19 ng·g⁻¹ dw), 这与 Koch 等^[6] 的报道结果一致, 主要是由于 PFASs 通常随污水排放到水环境中^[20]. 从组成上看, 水生昆虫以传统的 PFCAs(如 PFOA、PFNA、PFDA 和 PFUnDA)和 PFOS 为主, 而陆生昆虫主要是以新型 PFASs(如 6:2 FTS、OBS、6:2 和 8:2 Cl-PFESAs)为主. 值得注意的是, 在蜻蜓(1)和蝼蛄中浓度最高的 PFASs 是 6:2 Cl-PFESA, 说明 6:2 Cl-PFESA 作为 PFOS 替代品在我国电镀行业中被广

泛使用. 另外, 6:2 FTS 在陆生昆虫体内的浓度均高于 PFOS, 而 OBS 和 HFPO-DA/TA 也在大部分昆虫样品(除了蟋蟀)中检出, 这说明近年来这些新型替代品已经在我国广泛生产和应用. 而 6:2、6:2/8:2 和 8:2 diPAPs 仅在蜻蜓幼虫和蜈蚣体内检出, 说明其使用量在我国还较小.

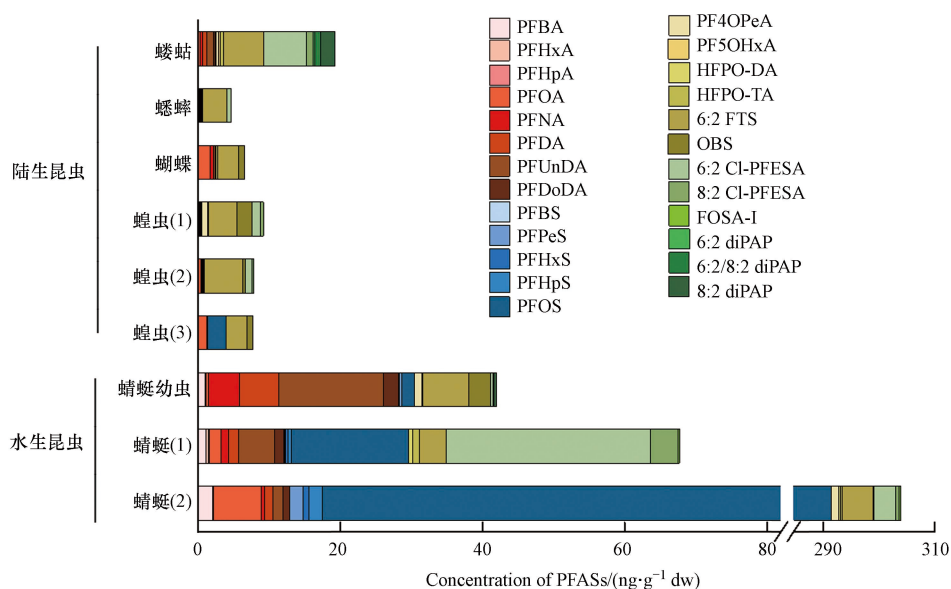


图 4 水生和陆生昆虫体内 PFASs 的污染水平($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$)

Fig.4 Concentrations and profiles of detected PFASs in aquatic and terrestrial insects

在工业园区采集的蜻蜓(1)和蜻蜓(2)中 ΣPFASs 浓度分别为 $68\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$ 和 $304\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$, 与加拿大某国际机场下游采集的蜻蜓体内浓度相当($180\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$)^[13], 远高于南非未受污染区域的蜻蜓中 7 种典型 PFASs 的浓度 ($0.17\text{—}21\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$)^[15], 但是低于瑞典某军用机场下游采集的蜻蜓中 PFASs 的浓度 ($120\text{—}3500\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$)^[16]. 而在山东昆虫市场购买的蜻蜓幼虫中 ΣPFASs 浓度 ($42\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$) 与坦桑尼亚采集的蜻蜓幼虫中污染水平相当 ($6.1\text{—}24\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$)^[14]. 对于陆生昆虫, 蜈蚣中 ΣPFASs 的浓度最高为 $19\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$, 其次为蝗虫 ($8.3 \pm 0.65\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$) 和蝴蝶 ($6.6\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$), 蟋蟀浓度最低 ($4.7\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$), 这可能与其食性相关, 蜈蚣为杂食性昆虫, 而其他 3 种陆生昆虫为植食性昆虫. 另外, 蝗虫体内 PFASs 的浓度略高于环北京-天津-河北地区农田中采集的蝗虫中 PFASs 的浓度 ($3.7 \pm 1.8\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$)^[18]. 对于其他陆生昆虫, 目前并未见到相关 PFASs 的报道.

3 结论(Conclusion)

本研究建立了一套 QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法测定昆虫体内的 35 种典型和新型 PFASs, 具有快速、高效、便捷、经济、准确等优点. 采用该方法对实际昆虫样品进行分析, 结果表明水生昆虫中 PFASs 浓度 ($42\text{—}304\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$) 明显高于陆生昆虫 ($4.7\text{—}19\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$). 陆生昆虫 PFASs 的组成以新型 PFASs 为主, 主要是 6:2 FTS、6:2 Cl-PFESA 和 OBS; 而水生昆虫则以传统 PFASs 为主, 如 PFOA、PFNA、PFDA、PFUnDA 和 PFOS.

参考文献 (References)

- [1] WANG Z Y, DEWITT J C, HIGGINS C P, et al. A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(5): 2508-2518.
- [2] 金航标, 祝凌燕, 单国强. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定人血清中的全氟辛酸磺酸及其前体物 [J]. *环境化学*, 2016, 35(6): 1180-1188.
JIN H B, ZHU L Y, SHAN G Q. Determination of perfluorooctane sulfonate and its precursors in human serum samples by high performance liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(6): 1180-1188 (in Chinese).
- [3] ZHANG B, HE Y, YANG G, et al. Legacy and emerging poly- and perfluoroalkyl substances in finless porpoises from East China Sea: Temporal trends and tissue-specific accumulation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(10): 6113-6122.
- [4] 林泳峰, 阮挺, 江桂斌. 新型全氟和多氟烷基化合物的分析、行为与效应研究进展 [J]. *科学通报*, 2017, 62(24): 2724-2738.

- LIN Y F, RUAN T, JIANG G B. Progress on analytical methods and environmental behavior of emerging per-and polyfluoroalkyl substances [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2017, 62(24): 2724-2738 (in Chinese).
- [5] WANG S W, HUANG J, YANG Y, et al. First report of a Chinese PFOS alternative overlooked for 30 years: Its toxicity, persistence, and presence in the environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(18): 10163-10170.
- [6] NAKAYAMA S F, YOSHIKANE M, ONODA Y, et al. Worldwide trends in tracing poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 121: 115410.
- [7] YAO J Z, PAN Y T, SHENG N, et al. Novel perfluoroalkyl ether carboxylic acids (PFECAs) and sulfonic acids (PFESAs): Occurrence and association with serum biochemical parameters in residents living near a fluorochemical plant in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(21): 13389-13398.
- [8] XU L, SHI Y L, LI C X, et al. Discovery of a novel polyfluoroalkyl benzenesulfonic acid around oilfields in Northern China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(24): 14173-14181.
- [9] HU H M, ZHANG Y Y, ZHAO N, et al. Legacy and emerging poly- and perfluorochemicals in seawater and sediment from East China Sea [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 797: 149052.
- [10] MUNOZ G, LIU J X, VO DUY S, et al. Analysis of F-53B, Gen-X, ADONA, and emerging fluoroalkylether substances in environmental and biomonitoring samples: A review [J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2019, 23: e00066.
- [11] GALLOWAY J E, MORENO A V P, LINDSTROM A B, et al. Evidence of air dispersion: HFPO-DA and PFOA in Ohio and west Virginia surface water and soil near a fluoropolymer production facility [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(12): 7175-7184.
- [12] MENG L Y, SONG B Y, ZHONG H F, et al. Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the Bohai Sea and its inflow rivers [J]. *Environment International*, 2021, 156: 106735.
- [13] de SOLLA S R, de SILVA A O, LETCHER R J. Highly elevated levels of perfluorooctane sulfonate and other perfluorinated acids found in biota and surface water downstream of an international airport, Hamilton, Ontario, Canada [J]. *Environment International*, 2012, 39(1): 19-26.
- [14] GROFFEN T, RIJNDERS J, van DOORN L, et al. Preliminary study on the distribution of metals and persistent organic pollutants (POPs), including perfluoroalkylated acids (PFAS), in the aquatic environment near Morogoro, Tanzania, and the potential health risks for humans [J]. *Environmental Research*, 2021, 192: 110299.
- [15] LESCH V, BOUWMAN H, KINOSHITA A, et al. First report of perfluoroalkyl substances in South African Odonata [J]. *Chemosphere*, 2017, 175: 153-160.
- [16] KOCH A, JONSSON M, YEUNG L W Y, et al. Per- and polyfluoroalkyl-contaminated freshwater impacts adjacent riparian food webs [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(19): 11951-11960.
- [17] KOCH A, JONSSON M, YEUNG L W Y, et al. Quantification of biodriven transfer of per- and polyfluoroalkyl substances from the aquatic to the terrestrial environment via emergent insects [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(12): 7900-7909.
- [18] LAN Z H, YAO Y M, XU J Y, et al. Novel and legacy per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in a farmland environment: Soil distribution and biomonitoring with plant leaves and locusts [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263: 114487.
- [19] ARISTIZABAL-HENAO J J, BROWN H J, GRIFFIN E K, et al. Ticks as novel sentinels to monitor environmental levels of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) [J]. *Environmental Science. Processes & Impacts*, 2021, 23(9): 1301-1307.
- [20] KOCH A, KÄRRMAN A, YEUNG L W Y, et al. Point source characterization of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and extractable organofluorine (EOF) in freshwater and aquatic invertebrates [J]. *Environmental Science. Processes & Impacts*, 2019, 21(11): 1887-1898.
- [21] GAO Y, ZHANG Q H, LI X M, et al. Simultaneous determination of legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances in fish by QuEChERS coupled with ultrahigh performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Analytical Methods*, 2018, 10(47): 5715-5722.
- [22] KANNAN K, TAO L, SINCLAIR E, et al. Perfluorinated compounds in aquatic organisms at various trophic levels in a Great Lakes food chain [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2005, 48(4): 559-566.
- [23] 朱萍萍, 岳振峰, 郑宗坤, 等. 分散固相萃取结合高效液相色谱-串联质谱法测定羊肝中19种全氟烷基酸 [J]. *色谱*, 2015, 33(5): 494-500.
- ZHU P P, YUE Z F, ZHENG Z K, et al. Determination of perfluoroalkyl acids in lamb liver by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry combined with dispersive solid phase extraction [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2015, 33(5): 494-500 (in Chinese).
- [24] GENUALDI S, YOUNG W, DEJAGER L, et al. Method development and validation of per- and polyfluoroalkyl substances in foods from FDA's total diet study program [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(20): 5599-5606.
- [25] LACINA O, HRADKOVA P, PULKRABOVA J, et al. Simple, high throughput ultra-high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry trace analysis of perfluorinated alkylated substances in food of animal origin: Milk and fish [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(28): 4312-4321.
- [26] 李帅, 陈辉, 金铃和, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中20种全氟烷基化合物 [J]. *色谱*, 2017, 35(5): 495-501.
- LI S, CHEN H, JIN L H, et al. Determination of 20 perfluorinated alkyl substances in honey by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2017, 35(5): 495-501 (in Chinese).
- [27] GURUGE K S, MANAGE P M, YAMANAKA N, et al. Species-specific concentrations of perfluoroalkyl contaminants in farm and pet animals in Japan [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(1 Suppl): S210-S215.
- [28] ZABALETA I, BIZKARGUENAGA E, PRIETO A, et al. Simultaneous determination of perfluorinated compounds and their potential precursors in mussel tissue and fish muscle tissue and liver samples by liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1387: 13-23.
- [29] LEHOTAY S J, MAŠTOVSKÁ K, LIGHTFIELD A R. Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables [J]. *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, 2019, 88(2): 615-629.
- [30] LANKOVA D, LACINA O, PULKRABOVA J, et al. The determination of perfluoroalkyl substances, brominated flame retardants and their metabolites in human breast milk and infant formula [J]. *Talanta*, 2013, 117: 318-325.